This page was created with Questel-Orbit Imagination

Questel·Orbit
Groupe France Telecom

©Derwent Information

Use of linear alpha-olefin(s) with high flash point as components of compsns. for treating boreholes - esp. oil and gas bores, also geological bores, water bores, geothermal bores, and in mining

Patent Number : DE4420455

International patents classification : C09K-000/00 C09K-007/00 C09K-007/06 C09K-007/02

• **Abstract :**

DE4420455 A At least mainly linear alpha-olefinically unsatd. hydrocarbons (I) with flash point at least 80 deg. C, are used as components of oil- or water-based, flowable agents for treating boreholes, esp. boring rinses.

USE - Applications include spotting fluids, spacers, packer fluids, aids for workover and stimulation and fracturing, partic. in prodn. of oil and natural gas, and esp. in marine conditions. Use is also in geothermal boreholes, water boreholes, in geological boring, in river crossing, and in mining.

ADVANTAGE - The boring compsns. are aerobically and anaerobically degradable. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4420455 A1 19951214 DW1996-04 C09K-007/00 11p * AP: 1994DE-4420455 19940613

WO9534610 A1 19951221 DW1996-05 C09K-007/06 Ger 42p AP: 1995WO-EP02143 19950606 DSNW: AU CA MX NO US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU9527376 A 19960105 DW1996-14 C09K-007/06 FD: Based on WO9534610 AP: 1995AU-0027376 19950606

ZA9504846 A 19960228 DW1996-14 C09K-000/00 33p AP: 1995ZA-0004846 19950612

NO9604473 A 19961021 DW1997-03 C09K-007/06 AP: 1995WO-EP02143 19950606; 1996NO-0004473 19961021

EP-765368 A1 19970402 DW1997-18 C09K-007/06 Ger FD: Based on WO9534610 AP: 1995EP-0922506 19950606; 1995WO-EP02143 19950606 DSR: AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT NL PT

MX9606341 A1 19970301 DW1998-20 C09K-007/06 AP: 1996MX-0006341 19961211

AU-691931 B 19980528 DW1998-33 C09K-007/06 FD: Previous Publ. AU9527376; Based on WO9534610 AP: 1995AU-0027376 19950606

US5869434 A 19990209 DW1999-13 C09K-007/00 FD: Based on WO9534610 AP: 1995WO-EP02143 19950606; 1996US-0750829 19961213

EP-765368 B1 19990407 DW1999-18 C09K-007/06 Ger FD: Based on WO9534610 AP: 1995EP-0922506 19950606; 1995WO-EP02143 19950606 DSR: AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT NL PT

DE59505598 G 19990512 DW1999-25 C09K-007/06 FD: Based on EP-765368; Based on WO9534610 AP: 1995DE-5005598 19950606; 1995EP-0922506 19950606; 1995WO-EP02143 19950606

ES2129829 T3 19990616 DW1999-30 C09K-007/06 FD: Based on EP-765368 AP: 1995EP-0922506 19950606

Priority n° : 1994DE-4420455 19940613

Covered countries : 22

Publications count : 12

Cited patents : EP-386636; EP-386638; EP-391251; EP-391252; EP-627481; WO9506695; WO9521226

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : FIES M; HEROLD C; MULLER H; VON TAPAVICZA S; MUELLER H

• **Accession codes :**

Accession N° : 1996-031227 [04]

Sec. Acc. n° CPI : C1996-010750

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: E10-J02C4 H01-C10

Derwent Classes : E17 H01

• **Update codes :**

Basic update code :1996-04

Equiv. update code :1996-05; 1996-14; 1998-20; 1998-33; 1999-13; 1999-18; 1999-25; 1999-30

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09K 7/06, 7/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/34610**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. December 1995 (21.12.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02143

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 1995 (06.06.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 20 455.8 13. Juni 1994 (13.06.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Sperberstrasse 5, D-40789 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstrasse 26, D-40822 Mettmann (DE). FIES, Matthias [DE/DE]; Dahlienstrasse 26, D-47800 Krefeld (DE). VON TAPAVICZA, Stefan [DE/DE]; Thomas-Mann-Strasse 12, D-40699 Mettmann (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: LINEAR ALPHA-OLEFIN-CONTAINING FLUID BORE-HOLE TREATMENT AGENTS, IN PARTICULAR CORRESPONDING BORE-HOLE FLUSHING AGENTS

(54) Bezeichnung: LINEARE ALPHA-OLEFINE ENTHALTENDE FLIESSFÄHIGE BOHRLOCHBEHANDLUNGSMITTEL, INSBESONDERE ENTSPRECHENDE BOHRSPÜLUNGEN

(57) Abstract

At least mainly linear and alpha-stable olefinically unsaturated hydrocarbon compounds with a flash point of at least 80 °C are used as oil phase or component of the oil phase of oil-based or water-based fluid bore-hole treatment agents. Corresponding bore-hole flushing agents contain besides the alpha-olefins other oil phases of the category of the bore-hole treatment agents, and are characterised by their environmental compatibility and by their aerobic and anaerobic degradability. Suitable oil mixed phases are in particular oleophilic alcohols, ethers and corresponding esters of carbonic and/or carboxylic acid.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von wenigstens überwiegend linearen und alpha-ständig olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen mit Flammpunkten von wenigstens etwa 80 °C als Ölphase oder Bestandteil der Ölphase von öl- oder wasserbasierten fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln. Besondere Bedeutung kommt entsprechenden Bohrspülungen zu, die zusammen mit den alph-Olefinen weitere Ölphasen aus dem Bereich der Bohrlochbehandlungsmittel aufweisen und sich durch ökologische Verträglichkeit auszeichnen und dabei insbesondere sowohl aerob als auch anaerob abbaubar sind. Geeignete Ölmischphasen sind insbesondere oleophile Alkohole, Ether, sowie entsprechende Ester aus dem Bereich der Carbonsäureester und/oder der Kohlensäureester.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Lineare alpha-Olefine enthaltende fließfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere entsprechende Bohrspülungen"

Die Erfindung beschreibt neue, unter Normalbedingungen fließfähige Bohrlochbehandlungsmittel, die unter Mitverwendung einer Ölphase zusammengesetzt sind. Als charakteristisches Beispiel für Behandlungsmittel dieser Art wird im nachfolgenden die Erfindung anhand von Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauten Bohrspülschlämmen beschrieben, die sowohl bei landgestützten als auch bei seegestützten Bohrungen Verwendung finden können. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffen Art ist jedoch nicht darauf beschränkt. In Betracht kommen die zahlreichen weiteren Hilfsflüssigkeiten des hier angesprochenen Sachgebiets. Als Beispiele seien benannt Spotting Fluids, Spacer, Packer Fluids, Hilfsflüssigkeiten für Workover und Stimulierung und für das Fracturing.

Betroffen sind durch die Erfindung dabei sowohl Hilfsflüssigkeiten der genannten Art, die ölbasiert sind, d.h. mit einer geschlossenen Ölphase arbeiten, als auch Hilfsmittel, in denen die Ölphase in einer insbesondere wäßrigen geschlossenen Phase emulgiert ist. Bohrspülflüssigkeiten bzw. darauf aufgebaute Bohrspülschlämme sind hier charakteristische Beispiele der unterschiedlichen Möglichkeiten.

Bekannt sind einerseits wasserbasierte Bohrspülungen mit einem Gehalt an etwa 1 bis 50% emulgierter Ölphase - neben den anderen üblichen Hilfsstoffen einer solchen Bohrspülung - die auch als

O/W-Emulsionsspülungen bezeichnet werden. Auf der anderen Seite sind in breitem Umfang ölbasierte Spülungssysteme im praktischen Einsatz, bei denen das Öl die fließfähige Phase oder doch wenigstens einen substantiellen Anteil der fließfähigen Phase als geschlossene Ölphase bildet. Besondere Bedeutung haben hier die sogenannten Invert-Bohrspülschlämme, die auf der Basis W/O-Emulsionen eine disperse wäßrige Phase in der geschlossenen Ölphase enthalten. Der Gehalt an disperser wäßriger Phase liegt üblicherweise im Bereich von wenigstens etwa 5 bis 10 Gew.-% bis zu etwa 50 bis 60 Gew.-%. Neben diesen W/O-Invert-Bohrspülschlämmen sind aber auch die sogenannten true-oil-Muds bekannt, deren Flüssigphase nahezu ausschließlich aus einer geschlossenen Ölphase gebildet ist, die allenfalls geringe Mengen - üblicherweise nicht mehr als etwa 5 bis 10 Gew.-% - an wäßriger Phase dispergiert enthalten.

Die Erfindung betrifft in gleicher Weise die hier dargestellten Gebiete der ölbasierten Spülungssysteme wie die wasserbasierten Spülungssysteme auf Emulsionsbasis.

Der Einsatz der neuen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmittel hat besondere Bedeutung für die Erschließung von Erdöl und Erdgas, insbesondere im marinen Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neuen Systeme können allgemein Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen, beim sogenannten river-crossing und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Unbeschadet dieser breiten Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Prinzipien wird nachfolgend die technische Lehre anhand der Bohrspülschlämme geschildert.

Zum Stand der Technik

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte fließfähige Systeme, die einer der nachfolgenden Klassen zugeordnet werden können:

rein wäßrige Bohrspülflüssigkeiten,

Bohrspülsysteme auf Ölbasis (true-oil-Muds und die sogenannten W/O-Invert-Emulsionsschlämme) sowie die

wasserbasierten O/W-Emulsionen, die in der geschlossenen wäßrigen Phase eine heterogene fein-disperse Ölphase enthalten.

Bohrspülungen auf geschlossener Ölbasis und hier insbesondere die W/O-Invert-Emulsionen sind im allgemeinen als Dreiphasensystem aufgebaut:
Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Die wäßrige Phase ist dabei heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Es ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P.A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R.B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Bohrspülflüssigkeiten auf Basis wasserbasierter O/W-Emulsionssysteme nehmen in ihren Gebrauchseigenschaften eine Zwischenstellung ein zwischen den rein wäßrigen Systemen und den ölbasierten Invertspülungen. Ausführliche Sachinformationen finden sich hier in der einschlägigen Fachliteratur, verwiesen sei

beispielsweise auf das Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley, "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie das Handbuch "Applied Drilling Engineering", Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA).

Die Ölphasen von Bohrspülungen der hier geschilderten Art und vergleichsweise aufgebauten anderen Bohrlochbehandlungsmitteln wurden bis in die jüngste Zeit in der Praxis nahezu ausschließlich durch ausgewählte Mineralölfraktionen gebildet. Damit ist eine nicht unbeträchtliche Belastung der Umwelt verbunden, wenn beispielsweise die Bohrschlämme unmittelbar oder über das erbohrte Gestein in die Umwelt gelangen. Mineralöle sind zwar aerob in Gegenwart geeigneter Bakterienstämme abbaubar, dieser Abbauprozeß verläuft jedoch vergleichsweise langsam. Anaerob sind Mineralöle praktisch nicht abbaubar und damit als langfristige Verschmutzung anzusehen.

Diese Problematik ist seit Jahren der Fachwelt bekannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4,374,737 und 4,481,121 ölbasierte Invert-Bohrspülflüssigkeiten, in denen sogenannte nonpolluting oils Verwendung finden sollen. Als nonpolluting oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfraktionen sowie Esteröle pflanzlichen und tierischen Ursprungs benannt. Bei diesen Esterölen handelt es sich um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffraktionen aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen. Die praktische Verwirklichung dieser Vorschläge für das besonders wichtige Gebiet der ölbasierten W/O-Invert-Emulsionsspülungen ist unmöglich. Die im praktischen Gebrauch anfallenden primären und sekundären Hydrolyseprodukte dieser Triglyceridester führen zu unkontrollierbaren Veränderungen

der Fließfähigkeit der W/O-Emulsionen. Insbesondere tritt in kürzester Frist eine vollständige Verdickung ein.

Die Anmelderin beschreibt in einer größeren Zahl älterer Anmeldungen Vorschläge zum Austausch der Mineralölfraktionen gegen ökologisch verträgliche, vergleichsweise leicht abbaubare Ölphasen. Dabei werden vier unterschiedliche Typen von Austauschölen dargestellt, die auch in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Es handelt sich hierbei um ausgewählte oleophile Carbonsäureester, um wenigstens weitgehend wasserunlösliche und unter Arbeitsbedingungen fließfähige Alkohole, um entsprechende Ether und um ausgewählte Kohlensäureester. Summarisch wird hier verwiesen auf die folgenden deutschen Patentanmeldungen, die in Form der DE-A1-Dokumente druckschriftlicher Stand der Technik geworden sind: 38 42 659; 38 42 703; 39 07 391; 39 07 392; 39 03 785; 39 03 784; 39 11 238; 39 11 299; 40 18 228 und 40 19 266. Beschrieben ist in den hier genannten Druckschriften insbesondere das Gebiet ölbasierter Bohrspülsysteme, insbesondere vom W/O-Invert-Typ. Wasserbasierte Emulsionsspülungen unter Verwendung von Ölphasen erhöhter Abbaubarkeit werden beschrieben in den nachfolgenden deutschen Schutzrechtsanmeldungen, wobei auch hier die Veröffentlichungsnummern der DE-A1-Dokumente angegeben sind: 39 15 876; 39 15 875; 39 16 550 und den bereits genannten 40 18 228 und 40 19 266.

Auch von anderer Seite sind Vorschläge gemacht worden, Mineralöle in Bohrlochbehandlungsmitteln der hier beschriebenen Art durch andere Ölphasen zu ersetzen, verwiesen sei im Zusammenhang mit der Erfindungsbeschreibung hier lediglich auf die US 5,189,012. Vorgeschlagen wird hier der Einsatz von synthetischen Kohlenwasserstoffverbindungen aus der Gruppe der verzweigkettigen Oligomeren, die durch Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 14 C-Atomen auf

mittlere Molgewichte des Oligomeren im Bereich von 120 bis 1.000 hergestellt worden sind. Die Beispiele dieser Druckschrift beschreiben Untersuchungen zur Toxizität dieser verzweigten Kohlenwasserstoffoligomeren gegenüber ausgewählten Testorganismen (Mysidopsis Bahia). Untersuchungen zur Abbaubarkeit und insbesondere zur anaeroben Abbaubarkeit dieser verzweigten Kohlenwasserstoffverbindungen, die in der Fachwelt auch als "Poly-alpha-Olefine" bekannt sind, finden sich nicht. Untersuchungen der Anmelderin zu diesem Problemkreis haben gezeigt, daß die anaerobe Abbaubarkeit dieser Polyalpha-Olefine nicht oder praktisch nicht gegeben ist.

Demgegenüber zeichnen sich Ölphasen auf Basis der in den zuvor genannten Druckschriften beschriebenen Esteröle und entsprechender oleophiler Alkohole durch eine überraschend gute Abbaubarkeit sowohl unter aeroben als auch insbesondere unter anaeroben Bedingungen aus. Von dieser Tatsache ausgehend haben in der heutigen Praxis ausgewählte Monocarbonsäureester weltweiten Einsatz als Austauschöle, insbesondere für Bohrschlämme, auf dem Gebiet der seegestützten Bohrungen Verwendung gefunden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kommen dabei besondere Bedeutung den Estern gesättigter Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen und monofunktionellen Alkoholen zu, wie sie in der DE-A1 38 41 703 beschrieben sind.

Die Aufgabe der Erfindung und ihre technische Lösung

Die Erfindung will den Bereich technischer Möglichkeiten erweitern, der mit dem heutigen Wissensstand für alternative Ölphasen auf dem hier betroffenen Einsatzgebiet gegeben ist. Insbesondere geht die Erfindung dabei von der Aufgabe aus, die thermische Belastbarkeit solcher flüssigen und insbesondere Wasser enthaltenden Bohrlochbehandlungsmittel zu vergrößern, ohne damit die Abbaubarkeit - und

dabei sowohl die aerobe als auch gerade die anaerobe Abbaubarkeit - zu gefährden. Hier liegen die folgenden Erkenntnisse zugrunde:

Die heute im großtechnischen Einsatz befindlichen alternativen Ölphasen auf Basis Carbonsäureester verbinden im Bereich üblicher Einsatzbedingungen optimierte Ergebnisse sowohl auf der Seite der technischen Funktionsfähigkeit wie der ökologischen Verträglichkeit, dargestellt an der anaeroben Abbaubarkeit. Trotz der im Prinzip bestehenden Hydrolysegefährdung sind auch Wasser enthaltende Systeme dieser Art - insbesondere die W/O-Invertsysteme - bis zu verhältnismäßig hohen Temperaturen im Bereich der Bohrlochsohle erstaunlich stabil. Werden jedoch extreme Temperaturwerte beispielsweise im Bereich von 200°C und darüber erreicht, kann eine verstärkte Esterhydrolyse auftreten und das Verfahren belasten.

Oleophile Alkohole sind nicht hydrolysegefährdet und verbinden diesen Vorteil mit guter aerober und anaerober Abbaubarkeit. Vermutlich aufgrund der Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zeigen aber alkoholbasierte W/O-Spülungen Fließeigenschaften, die im praktischen Betrieb gegebenenfalls besondere Aufmerksamkeit erfordern, so daß sich bis heute der praktische Einsatz solcher hydrolyseresistenter Ölphasen auf Basis der oleophilen Alkohole nicht durchgesetzt hat.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Aufgabe aus, ausgewählte Kohlenwasserstoffverbindungen im hier angesprochenen Arbeitsgebiet als Ölphase oder insbesondere als Mischungskomponente der Ölphase einzusetzen. Die ausgewählten Kohlenwasserstoffverbindungen sollen dabei aufgrund ihrer Struktur möglichst weitgehend der angestrebten Kombination von technischen Gebrauchseigenschaften und ökologischer Verträglichkeit, insbesondere im Sinne auch einer anaeroben Abbaubarkeit gerecht werden. Die erfindungsgemäße Lehre geht dabei von

der zusätzlichen Konzeption aus, bewußt gewisse Mängel in der technischen Gebrauchsfähigkeit in Kauf nehmen zu können. Durch Abmischung der reinen Kohlenwasserstoffverbindungen mit alternativen Ölphasen der zuvor genannten Art und insbesondere mit Ölen auf Esterbasis und/oder auf Basis oleophiler Alkohole können gewisse Schwächen aufgefangen und ausgeglichen werden. Der erfindungsgemäßen Lehre liegt dabei insbesondere die Erkenntnis zugrunde, daß gerade solche Stoffabmischungen geeignet sind, zu einer Summierung optimierter technischer Gebrauchseigenschaften zu kommen, ohne dabei den Vorteil der ökologischen Verträglichkeit im Sinne aerober und/oder anaerober Abbaubarkeit aufgeben zu müssen.

Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung geht von der Tatsache aus, daß wenigstens überwiegend lineare und alpha-ständig olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen - im nachfolgenden auch als "lineare alpha-Olefine-LAO" bezeichnet - auch anaerob unter Einsatz von in der Praxis am Meeresboden auftretenden Mikroorganismenstämmen abgebaut werden können. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die Veröffentlichung B. Schink "Degradation of unsaturated hydrocarbons by methanogenic enrichment cultures" in FEMS Microbiology Ecology 31 (1985), 69 bis 77, Published by Elsevier. Gezeigt wird hier, daß alpha-Olefine einer für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck interessanten Kettenlänge - beispielsweise alpha-Hexadecen - unter Einsatz anoxischer Meeressedimente als Impfmedium auch unter anaeroben Bedingungen abgebaut werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von wenigstens überwiegend linearen und alpha-ständig olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen (lineare alpha-Olefine LAO) mit Flammpunkten von wenigstens

80°C als Bestandteil von öl- oder wasserbasierten fließfähigen Bohrloch-Behandlungsmitteln.

In einer wichtigen Ausführungsform werden

a) im Temperaturbereich von 0 bis 20°C und insbesondere im Bereich von 0 bis 10°C, fließ- und pumpfähige LAO

oder

b) im angegebenen Temperaturbereich fließ- und pumpfähige Lösungen beziehungsweise Mischungen von LAO in ökologisch verträglichen wasserunlöslichen Ölen

als geschlossene oder disperse Ölphase von öl- beziehungsweise wasserbasierten Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln eingesetzt. Im Falle der ölbasierten Behandlungsmittel sind besonders die zuvor geschilderten W/O-Invertemulsionen von praktischer Bedeutung, die in der geschlossenen Ölphase im Sinne der erfindungsgemäßen Definition eine disperse wäßrige Phase enthalten.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform betrifft die Erfindung im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, entweder auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschtenfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wäßrigen Phase (W/O-Invert-Typ) oder auf Basis einer O/W-Emulsion mit disperser Ölphase in der geschlossenen wäßrigen Phase,
wobei diese Mittel gewünschtenfalls gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze,

Alkalireserven und/oder Biocide enthalten. Diese erfindungsgemäßen Bohrlochbehandlungsmittel kennzeichnen sich dadurch, daß sie in ihrer Ölphase wenigstens überwiegend lineare und alpha-ständig olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen (LAO) mit Flammpunkten von wenigstens 80°C und vorzugsweise von wenigstens 90°C enthalten. In besonders wichtigen Ausführungsformen der Erfindung liegen ölbasierte Behandlungsmittel der genannten Art vor, die in ihrer geschlossenen Ölphase die LAO in homogener Abmischung mit anderen Ölphasen aus dem Bereich der Bohrlochbehandlungsmittel enthalten, die insbesondere ökologisch verträglich und dabei vorzugsweise sowohl aerob als auch anaerob abbaubar sind.

Die Ausgestaltung der Erfindung in ihren Einzelheiten und bevorzugten Ausführungsformen

Wenigstens überwiegend geradkettige alpha-Olefine sind für die verschiedensten Einsatzzwecke bekannte Handelsprodukte, vgl. hierzu beispielsweise das Kapitel "LINEAR ALPHA-OLEFINS" des Chemical Economics Handbook-SRI International (1993). Sie können naturstoffbasiert sein, werden aber insbesondere in großem Umfange auch synthetisch gewonnen. Naturstoffbasierte LAO werden durch Dehydratisierung naturstoffbasierter Fettalkohole als lineare Produkte mit geradkettiger Kohlenstoffzahl gewonnen. Auch die auf synthetischem Wege gewonnenen LAO - hergestellt durch Oligomerisation von Ethylen - enthalten häufig geradkettige Kohlenstoffzahlen in der Kette, es sind heute aber auch Verfahren zur Herstellung von ungeradzahligen alpha-Olefinen bekannt. Im einzelnen kann auf die zitierte Veröffentlichung in Chemical Economics Handbook verwiesen werden.

Für den erfindungsgemäßen Einsatz kann geradzahligen LAO eine bevorzugte Bedeutung zukommen, wenn auch die erfindungsgemäße Lehre

darauf nicht eingeschränkt ist. LAO im Sinne der erfindungsgemäßen Definition weisen - aufgrund ihrer Flüchtigkeit - in der Regel wenigstens 10, vorzugsweise wenigstens 12 bis 14 C-Atome im Molekül auf. Die Obergrenze der bei Raumtemperatur fließfähigen LAO liegt im Bereich von C_{18-20}. Diese Obergrenze ist aber für die Verwertbarkeit dieser Stoffklasse im Rahmen der Erfindung nicht einschränkend. Verständlich ist das aus der erfindungsgemäß bevorzugten Variante, die LAO in Abmischung mit anderen, insbesondere ökologisch verträglichen Ölphasen einsetzt. Gerade in solchen Stoffabmischungen können vergleichsweise geringe LAO-Mengen wichtige Effekte für die Stoffeigenschaften der Ölmischphase haben. Die Obergrenze geeigneter LAO-Verbindungen für den Einsatz im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre liegt also deutlich über dem zuvor genannten Grenzwert von C_{18-20} und kann beispielsweise C_{30} erreichen. Für das Gebiet ölbasierter Bohrlochbehandlungsmittel und insbesondere für das Gebiet der W/O-Invert-Bohrspülungen wird allerdings in der Regel dem Kettenlängenbereich von etwa 12 bis 24 und insbesondere von 14 bis 20 C-Atomen besondere Bedeutung zukommen.

Wie bereits angegeben treten die Eigenschaften zur Eigenrheologie der LAO dann in den Hintergrund, wenn Abmischungen dieser Komponenten mit anderen Ölphasen aus dem Bereich der Bohrlochbehandlungsmittel zum Einsatz kommen. Hier gilt, daß Mischungsverhältnisse von vergleichsweise geringen oder wenigstens untergeordneten Mengen an LAO in Abmischung mit einer oder mehreren anderen Ölkomponenten in Betracht kommen. Ebenso kann es aber auch - in Anpassung an die jeweiligen Anforderungen der betroffenen Bohrung - sinnvoll sein, den wenigstens überwiegenden Anteil der fließfähigen Ölphase durch die LAO-Komponente(n) auszubilden. Grundsätzlich gilt, daß der LAO-Gehalt in der Ölphase im Bereich von wenigstens 2 bis 5 Gew.-% bis zu 95 bis 98 Gew.-% betragen kann, wobei in bevorzugten Ausführungsformen der LAO-Gehalt wenigstens 20 bis

weniger als 50 Gew.-% und insbesondere wenigstens etwa 50 Gew.-% beträgt. Bevorzugte obere Grenzwerte für die LAO-Anteile in der Ölphase liegen bei 90 bis 95 Gew.-% und insbesondere bei 70 bis 75 Gew.-%. Alle diese Zahlenwerte gelten für die geschilderte Ausführungsform, in der die LAO in Abmischung mit anderen Ölphasen zum Einsatz kommen. Zu deren Identifizierung wird auf die eingangs genannten Druckschriften der Anmelderin zum Einsatz von Estern, Ethern und Alkoholen als Ölphasen in Bohrlochbehandlungsmitteln verwiesen. Die Offenbarung dieser auf die Anmelderin zurückgehenden Druckschriften wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

Erfindungsgemäß werden bevorzugt LAO-enthaltende Ölphasen eingesetzt, die in ihren rheologischen Eigenschaften auf die jeweilige Anwendungsform zugeschnitten sind. So werden beim Einsatz als geschlossene Ölphase entsprechende Öle bzw. Ölgemische eingesetzt, deren Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) vorzugsweise unterhalb 0°C und insbesondere unterhalb -5°C liegen und die dabei weiterhin im Temperaturbereich von 0 bis 5°C bevorzugt eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas und vorzugsweise nicht über 45 mPas besitzen. Im Falle der O/W-Emulsionsspülungen bzw. -Behandlungsmittel kann die Ölphase - die hier ja jetzt als disperse Phase vorliegt - in ihren rheologischen Eigenschaften sehr viel breiter definiert werden. Geeignet sind hier insbesondere Öle einer Brookfield(RVT)-Viskosität bis etwa 3 Mio mPas und vorzugsweise bis etwa 1 Mio mPas.

Beim Einsatz von Abmischungen der LAO mit weiteren löslichen Ölphasen werden bevorzugt solche Mischungskomponenten ausgewählt, daß die Flammpunkte auch der Ölmischphasen bei wenigstens 80°C, vorzugsweise bei wenigstens etwa 90°C und insbesondere oberhalb 100°C liegen. Aus Sicherheitsgründen sind höhere Flammpunkte der

Ölmischphasen bevorzugt, so können in der Regel Werte oberhalb 135°C eingestellt werden.

Die chemische Natur und bevorzugte Auswahlelemente zum jeweils gewählten Typ der zusammen mit den LAO einzusetzenden anderen Ölphasen geht aus den eingangs zitierten Druckschriften der Anmelderin zum jeweiligen Öltyp hervor. In Betracht kommen hier wie angegeben insbesondere die Klassen der Monocarbonsäureester, der Polycarbonsäureester, der Kohlensäureester, der oleophilen Alkohole und der entsprechenden Ether. Die zuerst aufgezählten Klassen der Esterverbindungen können im praktischen Einsatz durch partielle Hydrolyse insbesondere flüchtige Alkoholkomponenten ausbilden. Dementsprechend ist der Einsatz solcher Mischungskomponenten bevorzugt, die auch bei partieller Verseifung im praktischen Einsatz keine toxikologischen, insbesondere keine inhalationstoxikologischen Gefährdungen auslösen. Für die angesprochenen Klassen von Esterverbindungen bedeutet das insbesondere, daß monofunktionelle Alkohole dieser Ester natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs vorzugsweise wenigstens 6 C-Atome und insbesondere wenigstens 8 C-Atome enthalten sollten.

Carbonsäureester polyfunktioneller Alkohole sind bekanntlich bezüglich inhalationstoxikologischer Gefährdungen unbedenklich. Insbesondere gilt das für entsprechende Ester natürlichen Ursprungs, wie sie als Fette und/oder Öle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs in zahlreichen Ausgestaltungen zur Verfügung stehen und sich - unter Berücksichtigung der weiterführenden im Zusammenhang mit der Erfindungsoffenbarung definierten Parameter - auch für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck eignen.

Zur Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung wird nachfolgend noch einmal eine kurze Zusammenfassung geeigneter Mischungskomponenten gegeben.

Bevorzugte Esteröle von Monocarbonsäuren zählen zu wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen:

a) Ester von C_{1-5}-Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,

b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs, mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren, und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art, wobei entsprechende Ester von Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen auch frei von Resten mehrwertiger Alkohole sein können,

c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen. Insbesondere in Betracht kommen hier aber auch entsprechende Ester mehrfunktioneller Alkohole der unter a) genannten Art, wobei entsprechenden Estern des Glycerins besondere Bedeutung zukommen kann. Charakteristische Beispiele hierfür sind Glyceridöle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, die in Abmischung mit der LAO-Komponente selbst in der Ausführungsform der eine disperse wäßrige Phase enthaltenden W/O-Invertspülungen in technologisch brauchbarer

Form zum Einsatz gebracht werden können. Naturstoffe der hier betroffenen Art sind insbesondere auf dem Gebiet tierischer Öle allerdings bekanntlich nicht auf das Glycerin als esterbildende Alkoholkomponente eingeschränkt. Entsprechend liegt auch hier keine Einschränkung der erfindungsgemäßen Lehre vor.

Zur Definition geeigneter Polycarbonsäureester wird noch einmal auf die bereits genannte DE-A1 40 19 266 verwiesen. Besonders wichtige Mischungskomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre können für die Abmischung mit den LAO Kohlensäurediester sein, wie sie in der DE-A1 40 18 228 beschrieben sind. Ester der Kohlensäure zeichnen sich unter Arbeitsbedingungen schon von vorneherein durch eine erhöhte Hydrolysebeständigkeit aus. Durch Abmischung mit LAO können auch hochtemperaturstabile Bohrlochbehandlungsmittel zugänglich werden, die im Temperaturbereich bis 300°C oder auch noch darüber verwendbar sind und gleichwohl die geforderte ökologische Verträglichkeit sicherstellen.

Wie bereits mehrfach angegeben, kann als Mischungskomponenten besondere Bedeutung oleophilen Alkoholen zukommen, wie sie in der DE-A1 39 11 238 bzw. der entsprechenden EP-A1 0 391 252 beschrieben sind. In Betracht kommen hier insbesondere wenigstens weitgehend wasserunlösliche und im Temperaturbereich von 0 bis 5°C fließ- und pumpfähige 1- und/oder mehrfunktionelle Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs bzw. deren Abmischungen in ökologisch verträglichen wasserunlöslichen Ölen.

Im Rahmen der zuvor geschilderten Ausführungsform der Mitverwendung von Polycarbonsäureestern kann der folgenden Modifikation besondere Bedeutung zukommen: Die Mitverwendung von hochviskosen Komplexestern mit ausgeprägtem Schmierstoffcharakter auf Basis von polyfunktionellen Carbonsäuren und polyfunktionellen Alkoholen

sowie gegebenenfalls einkondensierten monofunktionellen Alkoholen und/oder Monocarbonsäuren kann dazu ausgenutzt werden, auch durch vergleichsweise kleine Mengen dieser mitverwendeten Komponenten - beispielsweise Mengen im Bereich von 2 bis 15 Gew.-% bezogen auf Gesamtölphase - substantielle Verbesserungen der Schmierfähigkeit der Ölphase einzustellen. Insbesondere die reinen Kohlenwasserstofföle im Sinne der LAO-Verbindungen zeigen ja in aller Regel unbefriedigende Schmierwirkung und werden hier von Esterölen deutlich übertroffen. Im Rahmen des hier geschilderten Beispiels wird aber darüberhinaus verständlich, daß der Einsatz von Mehrkomponentengemischen mit mehr als nur 2 Bestandteilen als Ölphase unter Berücksichtigung der erfindungsgemäßen Arbeitsregeln zu wichtigen technischen Optimierungen führen kann, ohne die ökologische Verträglichkeit insbesondere im Sinne des aeroben und des anaeroben Abbaus aufzugeben.

Sind die erfindungsgemäß beschriebenen Arbeitsmittel als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet, dann liegen bevorzugte Gehalte ihrer dispersen wäßrigen Phase im Bereich von etwa 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 10 bis 50 Gew.-% - bezogen jeweils auf die fließfähigen Anteile. Etwa 10 bis 45 Gew.-% disperser wäßriger Phase sind Werte für im breiten Bereich anwendbarer ölbasierter W/O-Invertspülungen.

Im Fall der wasserbasierten O/W-Emulsionsspülungen wird die Menge der dispersen Ölphase den jeweiligen technischen Anforderungen angepaßt. Im allgemeinen liegt der Ölgehalt im Bereich von etwa 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 8 bis 50 Gew.-% - auch hier bezogen auf die flüssigen Komponenten der Spülung.

<u>Additive in der ölbasierten bzw. wasserbasierten Spülung</u>

Es gelten hier die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten für die Zusammensetzung der jeweiligen Behandlungsflüssigkeiten, für die im nachfolgenden anhand entsprechender Bohrspülschlämme beispielhafte Angaben gemacht werden.

Invert-Bohrspülschlämme enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-%.

Für die Rheologie bevorzugter Invert-Bohrspülungen im Sinne der Erfindung gelten die folgenden rheologischen Daten: Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas, bevorzugt von etwa 15 bis 40 mPas, Fließgrenze (YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft^2, bevorzugt von etwa 10 bis 25 lb/100 ft^2 - jeweils bestimmt bei 50°C. Für die Bestimmung dieser Parameter, für die dabei eingesetzten Meßmethoden sowie für die im übrigen übliche Zusammensetzung der hier beschriebenen Invert-Bohrspülungen gelten im einzelnen die Angaben des Standes der Technik, die eingangs zitiert wurden und ausführlich beispielsweise beschrieben sind in dem Handbuch "Manual Of Drilling Fluids Technology" der Firma NL-Baroid, London, GB, dort insbesondere unter Kapitel "Mud Testing - Tools and Techniques" sowie "Oil Mud Technology", das der interessierten Fachwelt frei zugänglich ist.

In Emulsionsspülungen liegt die disperse Ölphase üblicherweise in Mengen von wenigstens 1 bis 2 Gew.-%, häufig in Mengen von wenigstens etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von wenigstens etwa 7 bis 8 Gew.-% im Rahmen einer O/W-Emulsion vor. Der Ölanteil sollte hier vorzugsweise nicht mehr als etwa 50 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 40 Gew.-% ausmachen - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der unbeschwerten Flüssiganteile Öl/Wasser.

Neben dem Wassergehalt kommen für alle vergleichbare Spülungstypen vorgesehene Additive in Betracht, deren Zusatz in üblicher Weise mit einem ganz bestimmt angestrebten Eigenschaftsbild der Bohrspülung verbunden ist. Die Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser- bzw. öldispergierbar sein.

Klassische Additive können sein: Emulgatoren, fluid-loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen - z.B. wasserquellbare Tone und/oder Salzschichten - und der z.B. wasserbasierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z.B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw. Gesteinsflächen, Biocide, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls von O/W-Emulsionen und dergleichen. Im einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, wie er beispielsweise in der eingangs zitierten Fachliteratur ausführlich beschrieben wird, siehe hierzu insbesondere Gray and Darley, a.a.O., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Nur auszugsweise sei dementsprechend zitiert:

Feindisperse Zusatzstoffe zur Erhöhung der Spülungsdichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

Mittel zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als fluid-loss-Additive wirken: In erster Linie ist hier Bentonit bzw. hydrophobierter Bentonit zu nennen. Für Salzwasserspülungen kommt

anderen vergleichbaren Tonen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis beträchtliche Bedeutung zu.

Auch der Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann beträchtliche Bedeutung in diesem Zusammenhang zukommen. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guargum, Xanthangum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische Modifikation. Als besonders geeignete Viskositätsbildner auf Basis organischer synthetischer Polymerverbindungen haben sich für Ölphasen auf LAO-Basis auch Polyalkylmethacrylate, beispielsweise die unter der geschützten Handelsbezeichnung "VISCOPLEX" vertriebenen Handelsprodukte der Firma Röhm GmbH erwiesen.

Verdünner zur Viskositätsregulierung: Die sogenannten Verdünner können organischer oder anorganischer Natur sein. Beispiele für organische Verdünner sind Tannine und/oder Qebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignit und Lignitderivate, insbesondere Lignosulfonate. Wie zuvor allerdings angegeben wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf die Mitverwendung toxischer Komponenten gerade hier verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind. Ein Beispiel für anorganische Verdünner sind Polyphosphatverbindungen.

Emulgatoren: Hier kommt es entscheidend auf den Spülungstyp an. Für die Praxis brauchbare Emulgatoren zur Ausbildung von W/O-Emulsionen sind insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür

werden in der bereits zitierten US-PS 4,374,737 und der dort zitierten Literatur beschrieben.

Zur Herstellung von O/W-Emulsionen werden in an sich bekannter Weise andere Emulgatoren benötigt. Es hat sich allerdings gezeigt, daß eine stabile Dispergierung im Sinne einer O/W-Dispersion sehr viel leichter möglich sein kann, als die entsprechende Dispergierung von reinen Mineralölen, wie sie nach dem Stand der Technik eingesetzt werden. Hier liegt eine erste Erleichterung. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß bei der Mitverwendung von Esterölen durch eine Partialverseifung unter Mitwirkung geeigneter Alkalireserven beim Einsatz längerkettiger Carbonsäureester wirkungsvolle O/W-Emulgatoren nachgebildet werden und damit zur Stabilisierung des Systems beitragen.

Der unerwünschte Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen kann durch inhibierende Zusatzstoffe reduziert werden: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu öl- und wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali-und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk, besondere Bedeutung zukommen kann.

Verwiesen sei beispielsweise auf die entsprechenden Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32 bis 40 und "World Oil", November 1983, 93 bis 97.

Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw. Hydroxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen, sowie organische Basen. Art und Menge dieser basischen Komponenten sind dabei in bekannter Weise so

gewählt und aufeinander abgestimmt, daß die Bohrlochbehandlungsmittel auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig-basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 eingestellt sind.

Auf dem Gebiet der organischen Basen ist begrifflich zu unterscheiden zwischen wasserlöslichen organischen Basen - beispielsweise Verbindungen vom Typ des Diethanolamins - und praktisch wasserunlöslichen Basen ausgeprägt oleophilen Charakters wie sie in der eingangs zitierten Veröffentlichung der Anmelderin DE-A1 39 03 785 als Additiv in Invert-Bohrspülschlämmen auf Esterölbasis geschildert sind. Gerade die Mitverwendung auch solcher öllöslicher Basen im Rahmen der vorliegenden Erfindung fällt in die neue Lehre. Oleophile Basen dieser Art, die sich insbesondere durch wenigstens einen längeren Kohlenwasserstoffrest mit beispielsweise 8 bis 36 C-Atomen auszeichnen, sind dann allerdings nicht in der wäßrigen Phase sondern in der Ölphase gelöst. Hier kommt diesen basischen Komponenten mehrfache Bedeutung zu. Einerseits können sie unmittelbar als Alkalireserve wirken. Zum anderen verleihen sie dem dispergierten Öltröpfchen einen gewissen positiven Ladungszustand und führen damit zu erhöhter Interaktion mit negativen Flächenladungen, wie sie insbesondere bei hydrophilen und zum Ionenaustausch befähigten Tonen anzutreffen sind. Erfindungsgemäß kann damit Einfluß auf die hydrolytische Spaltung und den oleophilen Verschluß wasserreaktiver Gesteinsschichten genommen werden.

Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen 1-4 und dem dazugehörigen Vergleichsbeispiel werden unter Einhaltung einer vergleichsweise wasserreichen Standardrezeptur für ölbasierte Bohrspülsysteme vom W/O-Typ in an sich bekannter Weise entsprechende Abmischungen zusammengestellt, wobei in den Beispielen 1-4 die geschlossene Ölphase der erfindungsgemäßen Definition entspricht. Im Vergleichsbeispiel wird als geschlossene Ölphase das Handelsprodukt "PETROFREE (R)" verwendet. Diese heute im großtechnischen Einsatz befindliche Ölphase ist bekanntlich sowohl aerob als auch anaerob gut abbaubar und basiert zum überwiegenden Teil auf gesättigten C_{12-14}-Monocarbonsäureestern.

Jeweils am ungealterten und am gealterten Material werden die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50 °C in einem Fann-35-Viskosimeter (SR12) der Fa. Baroid Drilling Fluids, Inc.. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YE) sowie die Gelstärke (lb/100 ft^2) nach 10 sec und 10 min.

Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung wird durch Behandlung für den Zeitraum von 16 h bei 200 °C im sogenannten Roller-Oven vorgenommen.

Die untersuchten Bohrspülsysteme werden dabei in allen Beispielen gemäß der folgenden Grundrezeptur in an sich bekannter Weise zusammengestellt:

193 ml geschlossene Ölphase
8 g W/O-Emulgator (EZ-Mul der Fa. Baroid Drilling Fluids, Inc.)
3 g Viskosifier (Rilanit spezial der Fa. Henkel KGaA)
2 g Lime (Calciumhydroxid)
82 ml Wasser
30 g $CaCl_2 \times 2H_2O$
2 g organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. Baroid Drilling Fluids, Inc.)
211 g Baryt (Bariumsulfat)

Beispiele 1 bis 4

Als lineares alpha-Olefin (LAO) wird in den erfindungsgemäßen Beispielen 1-4 ein entsprechendes C-18 LAO (Handelsprodukt Shop C-18 der Fa. Shell) eingesetzt. Die Zusammensetzung der Ölphasen aus den Beispielen 1-4 und dem Vergleichsbeispiel geht dabei aus der nachfolgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

Beispiel		1	2	3	4	Vergleichs-beispiel
C-18 LAO	ml	193	145	96,5	96,5	
Guerbet C16-Alkohol	ml		48			
Di-n-Octylether	ml			96,5		
PETROFREE	ml				96,5	193

Die nachfolgende Tabelle 2 faßt die bei 50 °C bestimmten Spülungsdaten für diese Beispiele 1-4 und das Vergleichsbeispiel zusammen.

Angegeben sind dabei die Zahlenwerte für die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) und die Gelstärke nach 10 sec (10") und 10 min (10').

Tabelle 2

Beispiele	1	2	3	4	Vergleichs-beispiel
PV (mPas)	28	62	29	44	47
YP (lb/100 ft^2)	26	139	28	47	91
10"/10'Gelstärke (lb/100 ft^2)	11/13	73/74	14/17	20/25	39/41

Die gleichen Spülungsdaten, jetzt jedoch nach Alterung für 16 h bei 200 °C im Roller-Oven, sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiele	1	2	3	4	Vergleichsbeispiel
PV (mPas)	21	38	18	59	nicht bestimmbar
YP (lb/100 ft^2)	7	23	6	55	nicht bestimmbar
10"/10'Gelstärke (lb/100 ft^2)	6/7	3/9	4/6	22/25	57/75

Der Vergleich der Zahlenwerte aus den Tabellen 2 und 3 zeigt, daß insbesondere die Abmischungen des C-18 LAO mit anderen ökologisch

verträglichen Ölphasen zu für das praktische Arbeiten interessanten Ergebnissen führen.

Die unter Hochtemperaturbedingungen gealterte Invert-Spülung auf Basis des reinen Esteröles PETROFREE ist unter den hier gewählten Arbeitsbedingungen der sehr wasserreichen Invert-Spülung doch so stark durch eine in situ auftretende Ester- hydrolyse geschädigt, daß die zahlenmäßigen Bestimmungen der Plastischen Viskosität und der Fließgrenze nicht mehr möglich sind (Vergleichsbeispiel). Die Abmischung dieser Esterölphase mit dem C-18 Olefin im Verhältnis 1:1 führt zu einer so weitgehenden Stabilisierung, daß auch nach der 16stündigen Alterung bei 200 °C rheologische Daten im noch akzeptablen Bereich meßbar sind.

Die Beimischung von vergleichsweise geringen Mengen des C 16-Guerbet Alkohols zum C-18 LAO führt zwar im Frischzustand zu einer beträchtlichen Verdickung der W/O-Invert-Spülung, immerhin sind die Werte gut bestimmbar. Die Alterung des entsprechenden Ansatzes (Beispiel 2) im Hochtemperaturbereich führt dann aber zu sehr guten rheologischen Werten, die sich im praktischen Einsatz - verglichen mit der Spülung auf Basis von reinem C-18 LAO - in mehrfacher Weise vorteilhaft auswirken können.

Beispiele 5 bis 8

Als geschlossene Ölphase wurden in der vorstehend beschriebenen Grundrezeptur Abmischungen von linearen alpha-Olefinen (LAO) mit 16 bzw. 14 C-Atomen, d. h. C-16 LAO und C-14 LAO (Handelsprodukt der Fa. Shell), mit Fettalkohol-Gemisch im Kettenlängenbereich $C_{12/18}$ sowie mit technischen Oleylalkohol, Jodzahl 80/85, eingesetzt. Die Zusammensetzung der Ölphase ist aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4

Beispiel		5	6	7	8
C-16 LAO	ml	128,7	96,5	128,7	
C-14 LAO	ml				128,7
$C_{12/18}$-Fettalkohol	ml	64,3	96,5		
Oleylalkohol	ml			64,3	64,3

Die nachfolgende Tabelle 5 zeigt die bei 50 °C bestimmten Spülungsdaten nach Alterung für 16 h bei 200 °C im Roller-Oven für diese Beispiele.

Tabelle 5

Beispiel	5	6	7	8
PV (mPas)	22	43	25	20
YP (lb/100 ft^2)	43	73	41	34
10''/10' Gelstärke (lb/100 ft^2)	16/14	31/31	15/16	13/13

Beispiele 9 und 10

C-14 LAO (Handelsprodukt der Firma Shell) wird in 2 Ansätzen mit unterschiedlichen Mengen an raffiniertem Rüböl vermischt. Im ersten Fall (Beispiel 9) enthält die Mischölphase das C-14 LAO in einer Menge von 66,6 Gew.-%, im zweiten Fall (Beispiel 10) beträgt die

C-14 LAO-Menge 50 Gew.-% - Gew.-% in beiden Fällen bezogen auf die Mischung des C-14 LAO und des zugemischten Rüböles.

Unter Einsatz dieser beiden Ölphasen werden gemäß der eingangs der Beispiele angegebenen Standardrezeptur für ölbasierte Bohrspülsysteme vom W/O-Typ entsprechende Abmischungen zusammengestellt. Wie in den vorherigen Beispielen werden jeweils am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätswerte - Plastische Viskosität (PV), Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke nach 10 sec. und 10 min. - bestimmt. Auch hier erfolgte die Alterung der jeweiligen Bohrspülung durch Behandlung für den Zeitraum von 16 Stunden bei 200°C im Autoklaven gemäß den Angaben zu den vorherigen Beispielen.

Die an den nicht gealterten und den gealterten Spülungen bestimmten Daten sind in den nachfolgenden Tabellen 6 (frisch angesetzte Spülung) und Tabelle 7 (gealterte Spülung) zusammengefaßt.

Tabelle 6 (nicht gealtertes Material)

Beispiele	9	10
PV (mPas)	54	93
YP (lb/100 ft^2)	125	98
10"/10" Gelstärke (lb/100 ft^2)	73/73	81/59

Tabelle 7 (gealtert 16h/200°C)

Beispiele	9	10
PV (mPas)	40	49
YP (lb/100 ft^2)	28	30
10"/10" Gelstärke (lb/100 ft^2)	4/4	3/4

Patentansprüche

1. Verwendung von wenigstens überwiegend linearen und alpha-ständig olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen (lineare alpha-Olefine LAO) mit Flammpunkten von wenigstens 80°C als Bestandteil von öl- oder wasserbasierten fließfähigen Bohrloch-Behandlungsmitteln, insbesondere Bohrspülungen.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

 a) im Temperaturbereich von 0 bis 20°C, insbesondere von 0 bis 10°C, fließ- und pumpfähige LAO

 oder

 b) im angegebenen Temperaturbereich fließ- und pumpfähige Lösungen von LAO in ökologisch verträglichen wasserunlöslichen Ölen

 als geschlossene oder disperse Ölphase von öl- beziehungsweise wasserbasierten Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln verwendet werden, die im Falle der ölbasierten Behandlungsmittel auch als W/O-Emulsion mit einer dispersen wäßrigen Phase vorliegen können.

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß LAO beziehungsweise LAO-Gemische mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise mit 14 bis 24 C-Atomen und insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül verwendet werden.

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO in Abmischung mit anderen Ölphasen aus dem Bereich der Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere in Abmischung mit ökologisch verträglichen und vorzugsweise sowohl aerob als auch anaerob abbaubaren Ölen verwendet werden.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO in der Ölphase in Mengen von wenigstens 5 Gew.-%, vorzugsweise von wenigstens 20 bis weniger als 50 Gew.-%, in Abmischung mit den anderen Ölen vorliegen, wobei weiterhin bevorzugte obere Grenzwerte für die LAO-Anteile in der Ölphase bei 90 Gew.-% und insbesondere bei 70 bis 75 Gew.-% liegen.

6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß LAO-enthaltende Ölphasen verwendet werden, die beim Einsatz als geschlossene Ölphase Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 0°C, vorzugsweise unterhalb -5°C aufweisen und dabei im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas, vorzugsweise nicht über 45 mPas besitzen, während im Falle der O/W-Emulsionsspülungen die Ölphase bei 20°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität bis etwa 3 Mio mPas, vorzugsweise bis etwa 1 Mio mPas besitzen kann.

7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO zusammen mit wasserunlöslichen Ölen aus den Klassen entsprechender oleophiler Alkohole, Ether, Carbonsäureester und/oder Kohlensäureester verwendet werden.

8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auch beim Einsatz von Abmischungen der LAO mit weiteren löslichen Ölphasen solche Mischungskomponenten eingesetzt werden, daß die Flammpunkte der Ölmischphasen bei wenigstens etwa 80°C, vorzugsweise bei wenigstens etwa 90°C und vorzugsweise oberhalb 100°C liegen, wobei Flammpunkte oberhalb etwa 135°C besonders bevorzugt sein können.

9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO zusammen mit Esterölen aus den Klassen der Monocarbonsäureester, der Polycarbonsäureester und/oder der Kohlensäureester zum Einsatz kommen, wobei hier solche Mischungskomponenten bevorzugt sind, die auch bei partieller Verseifung im praktischen Einsatz keine toxi-

kologischen, insbesondere keine inhalationstoxikologischen Gefährdungen auslösen.

10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mitverwendung von Carbonsäureesterölen und/oder Kohlensäureesterölen entsprechende Ester von monofunktionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs mit vorzugsweise wenigstens 6, insbesondere wenigstens 8 C-Atomen eingesetzt werden.

11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase die LAO in Abmischung mit Esterölen von Monocarbonsäuren aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen enthält:

a) Ester aus C_{1-5}-Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,

b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren, und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art, wobei entsprechende Ester von Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen auch frei von Resten mehrwertiger Alkohole sein können,

c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen oder auch Esteröle auf Basis mehrwertiger Alkohole, insbesondere entsprechende Triglyceride pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs.

12. Ausführunsform nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mitverwendung von Polycarbonsäureestern in der Ölphase entsprechende hochviskose Komplexester mit ausgeprägtem Schmierstoffcharakter auf Basis von polyfunktionellen Carbonsäuren und polyfunk-

tionellen Alkoholen sowie gegebenenfalls einkondensierten monofunktionellen Alkoholen und/oder Monocarbonsäuren mitverwendet werden.

13. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die als W/O-Invertemulsion ausgebildet sind und eine feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis 50 Gew.-% enthalten, beziehungsweise als O/W-Emulsion ausgebildet sind und dabei die disperse Ölphase etwa 1 bis 50 Gew.-% ausmacht.

14. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die LAO-haltigen Ölphasen in Bohrlochbehandlungsmitteln, insbesondere in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die im praktischen Einsatz Arbeitsstemperaturen oberhalb 150°C und vorzugsweise oberhalb 200°C ausgesetzt werden.

15. Im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, entweder auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschtenfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wäßrigen Phase (W/O-Invert-Typ) oder auf Basis einer O/W-Emulsion mit disperser Ölphase in der geschlossenen wäßrigen Phase, gewünschtenfalls enthaltend gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihrer Ölphase wenigstens überwiegend lineare und alpha-ständig olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen (LAO) mit Flammpunkten von wenigstens 80°C, vorzugsweise von wenigstens 90°C enthalten.

16. Bohrlochbehandlungsmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere im Fall der ölbasierten Behandlungsmittel die geschlossene Ölphase die LAO in homogener Abmischung mit anderen Ölphasen aus dem Bereich der Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere in

Abmischung mit ökologisch verträglichen und vorzugsweise sowohl aerob als auch anaerob abbaubaren Ölen enthält.

17. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Ölphase vorliegenden LAO beziehungsweise LAO-Gemische entsprechende Verbindungen mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise mit 12 bis 24 C-Atomen und insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül sind.

18. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase Flammpunkte oberhalb 85°C und vorzugsweise oberhalb 100°C aufweist.

19. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet sind und dabei vorzugsweise die disperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere in Mengen von etwa 10 bis 50 Gew.-% enthalten, während im Fall der wasserbasierten O/W-Emulsionsspülungen die Menge der dispersen Ölphase im Bereich von etwa 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 8 bis 50 Gew.-% liegt.

20. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ölbasierte Bohrspülungen vom Invert-Typ eine plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft^2 - jeweils bestimmt bei 50°C - aufweisen.

21. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die geschlossene Ölphase des Invert-Schlammes im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.

22. Bohrlochbehandlungsmittel nach Ansprüchen 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 ein-

gestellt sind, wobei der Einsatz von Kalk als Alkalireserve besonders bevorzugt sein kann.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 95/02143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K7/06 C09K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP-A-0 627 481 (ALBEMARLE) 7 December 1994 see page 2, line 20 - line 24 see page 2, line 34 - page 3, line 56; claims 1-10	1-4,14, 15
E	WO-A-95 21226 (CHEVRON) 10 August 1995 see page 2, line 20 - page 3, line 37 see page 7, line 22 - page 8, line 33 see page 9, line 15 - line 37	1-4, 13-18
X,P	WO-A-95 06695 (SOFITECH) 9 March 1995 see page 2, line 35 - page 3, line 33 see page 5, line 6 - line 32 see page 11; table 1 see claims 1-10	1-3

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 September 1995	6-10-95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Boulon, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 95/02143

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 391 252 (HENKEL) 10 October 1990 see page 4, line 20 - page 7, line 57	1,7-20
Y	EP,A,0 391 251 (HENKEL) 10 October 1990 see page 4, line 19 - page 7, line 55	1,7-20
Y	EP,A,0 386 638 (HENKEL) 12 September 1990 see page 3, line 20 - page 7, line 30	1,7-20
Y	EP,A,0 386 636 (HENKEL) 12 September 1990 see page 3, line 26 - page 7, line 56	1,7-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 95/02143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-627481	07-12-94	AU-B-	6947794	20-12-94
		NO-A-	942000	02-12-94
		WO-A-	9428087	08-12-94
		US-A-	5432152	11-07-95
WO-A-9521226	10-08-95	NONE		
WO-A-9506695	09-03-95	AU-B-	7504494	22-03-95
		EP-A-	0666893	16-08-95
		GB-A-	2287266	13-09-95
EP-A-391252	10-10-90	DE-A-	3911238	11-10-90
		AU-B-	624939	25-06-92
		AU-A-	5334490	05-11-90
		CA-A-	2051624	08-10-90
		DE-D-	59003743	20-01-94
		WO-A-	9012070	18-10-90
		EP-A-	0466722	22-01-92
		ES-T-	2047739	01-03-94
		JP-T-	4504435	06-08-92
		US-A-	5348938	20-09-94
EP-A-391251	10-10-90	DE-A-	3911299	11-10-90
		AU-B-	625468	09-07-92
		AU-A-	5330890	05-11-90
		WO-A-	9012069	18-10-90
		EP-A-	0466724	22-01-92
		JP-T-	4504434	06-08-92
		TR-A-	24953	01-09-92
		US-A-	5318955	07-06-94
EP-A-386638	12-09-90	DE-A-	3907391	13-09-90
		AU-B-	624926	25-06-92
		AU-A-	5182390	09-10-90
		WO-A-	9010682	20-09-90
		EP-A-	0462160	27-12-91
		JP-T-	4503965	16-07-92
		US-A-	5318954	07-06-94
EP-A-386636	12-09-90	DE-A-	3907392	13-09-90

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 95/02143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-386636		AU-B-	626118	23-07-92
		AU-A-	5180290	09-10-90
		WO-A-	9010681	20-09-90
		EP-A-	0462152	27-12-91
		ES-T-	2052997	16-07-94
		JP-T-	4503966	16-07-92
		US-A-	5403822	04-04-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna...les Aktenzeichen
PCT/EP 95/02143

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K7/06 C09K7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP-A-0 627 481 (ALBEMARLE) 7.Dezember 1994 siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 24 siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 56; Ansprüche 1-10	1-4,14, 15
E	WO-A-95 21226 (CHEVRON) 10.August 1995 siehe Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 37 siehe Seite 7, Zeile 22 - Seite 8, Zeile 33 siehe Seite 9, Zeile 15 - Zeile 37	1-4, 13-18

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22.September 1995	6 - 10-95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Boulon, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02143

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO-A-95 06695 (SOFITECH) 9.März 1995 siehe Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 33 siehe Seite 5, Zeile 6 - Zeile 32 siehe Seite 11; Tabelle 1 siehe Ansprüche 1-10	1-3
Y	EP,A,0 391 252 (HENKEL) 10.Oktober 1990 siehe Seite 4, Zeile 20 - Seite 7, Zeile 57	1,7-20
Y	EP,A,0 391 251 (HENKEL) 10.Oktober 1990 siehe Seite 4, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 55	1,7-20
Y	EP,A,0 386 638 (HENKEL) 12.September 1990 siehe Seite 3, Zeile 20 - Seite 7, Zeile 30	1,7-20
Y	EP,A,0 386 636 (HENKEL) 12.September 1990 siehe Seite 3, Zeile 26 - Seite 7, Zeile 56	1,7-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-627481	07-12-94	AU-B-	6947794	20-12-94
		NO-A-	942000	02-12-94
		WO-A-	9428087	08-12-94
		US-A-	5432152	11-07-95
WO-A-9521226	10-08-95	KEINE		
WO-A-9506695	09-03-95	AU-B-	7504494	22-03-95
		EP-A-	0666893	16-08-95
		GB-A-	2287266	13-09-95
EP-A-391252	10-10-90	DE-A-	3911238	11-10-90
		AU-B-	624939	25-06-92
		AU-A-	5334490	05-11-90
		CA-A-	2051624	08-10-90
		DE-D-	59003743	20-01-94
		WO-A-	9012070	18-10-90
		EP-A-	0466722	22-01-92
		ES-T-	2047739	01-03-94
		JP-T-	4504435	06-08-92
		US-A-	5348938	20-09-94
EP-A-391251	10-10-90	DE-A-	3911299	11-10-90
		AU-B-	625468	09-07-92
		AU-A-	5330890	05-11-90
		WO-A-	9012069	18-10-90
		EP-A-	0466724	22-01-92
		JP-T-	4504434	06-08-92
		TR-A-	24953	01-09-92
		US-A-	5318955	07-06-94
EP-A-386638	12-09-90	DE-A-	3907391	13-09-90
		AU-B-	624926	25-06-92
		AU-A-	5182390	09-10-90
		WO-A-	9010682	20-09-90
		EP-A-	0462160	27-12-91
		JP-T-	4503965	16-07-92
		US-A-	5318954	07-06-94
EP-A-386636	12-09-90	DE-A-	3907392	13-09-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-386636		AU-B-	626118	23-07-92
		AU-A-	5180290	09-10-90
		WO-A-	9010681	20-09-90
		EP-A-	0462152	27-12-91
		ES-T-	2052997	16-07-94
		JP-T-	4503966	16-07-92
		US-A-	5403822	04-04-95